

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-228233

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.Cl.

H01M 14/00
H01L 31/04
// C09B 23/00
C09B 47/04
C09B 57/00

(21)Application number : 11-027621

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.1999

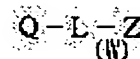
(72)Inventor : WATANABE TETSUYA
OKAZAKI MASAKI
INOUE AKIYUKI

(54) PIGMENT ADSORBING SEMICONDUCTOR FINE GRAIN, PIGMENT ADSORBING METHOD TO SEMICONDUCTOR FINE GRAIN, OPTOELECTRONIC TRANSDUCER ELEMENT AND OPTOELECTRONIC CHEMICAL CELL

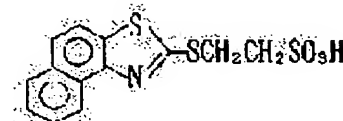
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve optoelectronic transducing efficiency and to prevent cohesion of a pigment by adsorbing a pigment and a compound having a hetero ring to a semiconductor fine grain.

SOLUTION: A pigment and a compound expressed by formula I such as a compound of formula II are used. To adsorb a pigment in a semiconductor fine grain, a well dried semiconductor fine grain is dipped in a pigment solution for several hours. The compound by formula I is coexistent in a pigment adsorbing liquid or a pigment is adsorbed to the semiconductor fine grain and then washed with a solution of the compound expressed by formula I. As a color sensitizing pigment, a ruthenium complex pigment, a phthalocyanine pigment, and a polymethyne are preferable. In formula I, Q is a hetero ring, L is a single bond or a bivalent coupling group, Z is an acid group, and W is paired ions for neutralizing charges of a molecule. Preferably, Q is a pyrrole ring, a thiazole ring, an oxazole ring, a cerenazo cerenazole ring, an imidazole ring, a 2-quinoline ring, a 4-quinoline ring, and Z is carboxylic acid or sulfonic acid.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J.P.)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-228233
(P2000-228233A)

(43)公開日 平成12年8月15日(2000.8.15)

(51)Int.Cl.	識別記号	F1	チャート(参考)
H01M 14/00		H01M 14/00	P 4H058
H01L 31/04		C09B 23/00	Z 5F051
C09B 23/00		47/04	5H032
47/04		57/00	Z
57/00		H01L 31/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L. (全 30 頁)

(21)出願番号 特願平11-27621

(22)出願日 平成11年2月4日(1999.2.4)

(71)出願人 00005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中根210番地

(72)発明者 藤田 哲也

神奈川県南足柄市中根210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 岡崎 正樹

神奈川県南足柄市中根210番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 坂野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 色素吸着半導体微粒子および半導体微粒子への色素吸着方法ならびに光電変換素子および光電気化学電池

(57)【要約】

【課題】 光電変換効率の優れた色素増感された半導体微粒子および光電変換素子を提供することならびにこれに有効な色素の凝集を防止する方法を提供する。

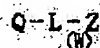
【解決手段】 半導体微粒子に色素を吸着する方法であって、下記のa)およびb)の少なくともいずれかの方法により行う半導体微粒子への色素の吸着方法ならびにこの方法により得られる半導体微粒子およびこれを用いた光電変換素子。

a) 吸着させる色素の溶液中に式(1)で表される化合物を共存させ、この溶液に半導体微粒子を浸漬する。

b) 半導体微粒子に色素を吸着した後に、式(1)で表される化合物を含む溶液に該半導体微粒子を浸漬する。

【化1】

一般式(1)



(式(1)中、Qはヘテロ環を表し、Qは縮環して

も置換基を有していてもよい。Lは単結合または二価の連結基を表す。Zは解離性のプロトンを有する酸性基を

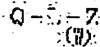
表し、Wは分子の電荷を中和させるのに必要な対イオンを表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色素および下記式(1)で表される化合物を吸着させた半導体微粒子。

【化 1】

一般式(1)



(式(1)中、Qはヘテロ環を表し、Qは縮環していても置換基を有していてもよい、Lは単結合または二価の連結基を表す、Zは解離性のプロトンをもつ酸性基を表し、Wは分子の電荷を中和させるのに必要な対イオンを表す。)

【請求項 2】 Qが含窒素ヘテロ環である請求項 1 の半導体微粒子。

【請求項 3】 Qがピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、セリナゾール環、イミダゾール環、2-キノリン環、4-キノリン環およびこれらのベンゾ縮環体由来の核から選ばれる環である請求項 2 の半導体微粒子。

【請求項 4】 Zがカルボン酸またはスルホン酸である請求項 1 ～ 3 のいずれかの半導体微粒子。

【請求項 5】 前記色素がルテニウム錯体色素、フタロシアニン系色素およびポリメチン色素から選ばれる色素である請求項 1 ～ 4 のいずれかの半導体微粒子。

【請求項 6】 前記半導体微粒子が金属酸化物微粒子である請求項 1 ～ 5 のいずれかの半導体微粒子。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれかの半導体微粒子を用いた光電変換素子。

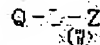
【請求項 8】 半導体微粒子に色素を吸着する方法であって、下記の a) および b) の少なくともいずれかの方法により行う、半導体微粒子への色素の吸着方法。

a) 吸着させる色素の溶液中に式(1)で表される化合物を共存させ、この溶液に半導体微粒子を浸漬する。

b) 半導体微粒子に色素を吸着した後に、式(1)で表される化合物を含む溶液に該半導体微粒子を浸漬する。

【化 2】

一般式(1)



(式(1)中、Qはヘテロ環を表し、Qは縮環していても置換基を有していてもよい、Lは単結合または二価の連結基を表す、Zは解離性のプロトンをもつ酸性基を表し、Wは分子の電荷を中和させるのに必要な対イオンを表す。)

【請求項 9】 請求項 8 の方法により作製した色素吸着半導体微粒子を用いた光電変換素子。

【請求項 10】 請求項 7 または 9 の光電変換素子を用いた光電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は色素を吸着した半導

体微粒子およびその吸着法に関する。特に、色素増感型の光電変換素子または光電気化学電池に用いられる色素吸着半導体微粒子およびその色素の吸着法に関する。

【0002】

【従来の技術】Nature(第353巻、第737～740頁、1991年)および米国特許4927721号等に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池、ならびにこれを作成するための材料および製造技術が開示された。提案された電池は、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の利点は二酸化チタン等の安価な酸化半導体を高純度に精製することなく用いることができるため、安価な光電変換素子を提供できる点である。

【0003】このような色素増感光電変換素子用の増感色素としてはルテニウム錯体色素以外にも種々の錯体色素や有機色素を用いることができるが、これらを適用するときの問題点として、半導体微粒子に色素を吸着させるに際して色素が好ましくない凝集を起こし、得られる光電変換素子の性能(特に光電変換効率)が低下することが挙げられる。この色素間の凝集を防止するためにステロイド系化合物を色素吸着液に混合する方法がChemical Communication(第719～720頁、1998年)に記載されているが、効果は充分でなく、またステロイド化合物は高価であるという難点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光電変換効率の優れた色素増感された半導体微粒子を提供することおよびこれに有効な色素の凝集を防止する方法を提供することである。さらにはこのような方法により作製された半導体微粒子を用いた光電変換素子および光電気化学電池を提供することである。

【0005】

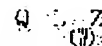
【課題を解決するための手段】本発明の課題は、本発明を特定する下記の事項およびその好ましい態様により達成された。

(1) 色素および下記式(1)で表される化合物を吸着させた半導体微粒子。

【0006】

【化 3】

一般式(1)



【0007】(式(1)中、Qはヘテロ環を表し、Qは縮環していても置換基を有していてもよい、Lは単結合または二価の連結基を表す、Zは解離性のプロトンをもつ酸性基を表し、Wは分子の電荷を中和させるのに必要な対イオンを表す。)

(2) Qが含窒素ヘテロ環である上記(1)の半導体微粒子。

(3) Qがピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、セリナゾール環、イミダゾール環、2-キノリン環、4-キノリン環およびこれらのベンゾ縮環体由来の核から選ばれる環である上記(2)の半導体微粒子。

(4) Zがカルボン酸またはスルホン酸である上記(1)～(3)のいずれかの半導体微粒子。

(5) Lが単結合、炭素数1～5の二価の連結基または1つの硫黄、酸素もしくは窒素原子と炭素数0～5個を含む連結基である上記(1)～(4)のいずれかの半導体微粒子。

(6) 式(1)で表される化合物が実質的に可視部に吸収を有さない化合物である上記(1)～(5)のいずれかの半導体微粒子。

(7) 前記色素がルテニウム錯体色素、ポリメチン色素およびフタロシアニン系色素から選ばれる少なくともいずれか1つの色素である上記(1)～(6)のいずれかの半導体微粒子。

(8) 吸着された式(1)で表される化合物の吸着色素に対するモル比が1/10以下である(1)～(7)のいずれかの半導体微粒子。

(9) 前記半導体微粒子が金属酸化物である上記

(1)～(8)のいずれかの半導体微粒子。

(10) 前記半導体微粒子が酸化チタンまたは酸化ニオブである上記(1)～(9)のいずれかの半導体微粒子。

(11) 上記(1)～(10)のいずれかの半導体微粒子を用いた光電変換素子。

(12) 半導体微粒子に色素を吸着する方法であって、下記のa)およびb)の少なくともいずれかの方法により行う、半導体微粒子への色素の吸着方法。

a) 吸着させる色素の溶液中に式(1)で表される化合物を共存させ、この溶液に半導体微粒子を浸漬する。

b) 半導体微粒子に色素を吸着した後に、式(1)で表される化合物を含む溶液に該半導体微粒子を浸漬する。

【0008】

【化4】

一般式(1)

Q-L-Z

【0009】式(1)中、Qはヘテロ環を表し、Qは縮環していても置換基を有していてもよい。Lは単結合または二価の連結基を表す。Zは解離性のプロトンを持つ酸性基を表し、Wは分子の電荷を中和させるのに必要な対イオンを表す。】

(13) 上記a)において、式(1)で表される化合物の溶液中の濃度が共存させる色素の10ないし100倍である上記(12)の色素の吸着方法。

(14) 上記b)において、溶液中の式(1)で表される化合物の濃度が10～30モル/リットル以上100モル/リットル以下である上記(12)または(13)の色

素の吸着方法。

(15) 上記(11)～(13)のいずれかの方法により作製した色素吸着半導体微粒子を用いた光電変換素子。

(16) 上記(11)または(15)の光電変換素子を用いた光電気化学電池。

【0010】以下に本発明に使用する式(1)について詳細に説明する。式(1)中、Qはヘテロ環を表し、Qはさらに縮環していても置換基を有していてもよい。Qで完成されるヘテロ環の好ましい例としては、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、セリナゾール環、イミダゾール環、テトラゾール環、2-キノリン環、4-キノリン環、チアピリジン環、オキサジアゾール環およびこれらのベンゾ縮環体由来の環が挙げられるが、特に好ましくはピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、セリナゾール環、イミダゾール環、2-キノリン環、4-キノリン環およびこれらのベンゾ縮環体由来の環である。環上の置換基としては、カルボン酸、ホスホン酸、スルホン酸、ハロゲン(F、Cl、Br、I)、シアノ、アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、メトキシエトキシなど)、アリールオキシ(例えばフェノキシなど)、アルキル(例えばメチル、エチル、シクロプロピル、シクロヘキシル、トリフルオロメチル、メトキシエチル、アリル、ベンジルなど)、アルキルチオ(例えばメチルチオ、エチルチオなど)、アルケニル(例えばビニル、1-プロペニルなど)、アリール(例えばフェニル、チエニル、トリイル、クロロフェニルなど)などが挙げられる。

【0011】Lは単結合または二価の連結基を表す。Lは2官能性以上の鎖状基であれば何でも良く、QとZが直接結合する場合は存在しなくても良い。好ましくは単結合または炭素、酸素、硫黄、窒素、珪素、燐およびハロゲン原子から選ばれる原子群で形成されており、炭素数として好ましくは0ないし15であり、より好ましくは0ないし8である。特に好ましくは単結合、炭素数1ないし5の二価の連結基または1つの硫黄、酸素もしくは窒素原子と炭素数0～5個を含む連結基である。この場合、窒素原子は上記炭素数とは別のアルキル置換基を有していてもよい。

【0012】Zは解離性のプロトンを持つ酸性基を表す。好ましい解離性のプロトンを持つ酸性基とは、例えばカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、ホウ酸、解離性のフェノール基、ヒドロキシ基などが挙げられるが、特に好ましくはカルボン酸またはスルホン酸である。

【0013】Wは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。式(1)の化合物が陰イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を持つかどうかは置換基に依存する。置換基が解離性基を有する場合、解離して負電荷を持っても良く、この場合に

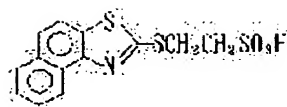
も分子全体の電荷はWによって中和される。典型的な陽イオンは無機または有機のアンモニウムイオン（例えば、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン）およびアルカリ金属イオンであり、一方、陰イオンは具体的に無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、例えば、ハロゲン陰イオン、（例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば、1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えば、メチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに電荷均衡対イオンとしてイオン性ポリマーあるいは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよい。金属錯イオン（例えば、ビスベンゼンニッケル、2-メチチオラトニッケル (111)）も可能である。

【0014】式(1)の化合物は、色素の好ましくない凝集を防止する目的で加えるものであり、光の有効利用の観点から、実質的に無色であること、すなわち実質的に可視部に吸収を持たないことが好ましい。以下に本発明の式(1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

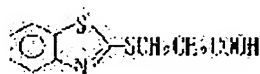
【0015】

【化5】

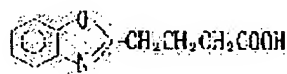
(D-1)



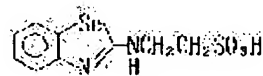
(D-2)



(D-3)



(D-4)



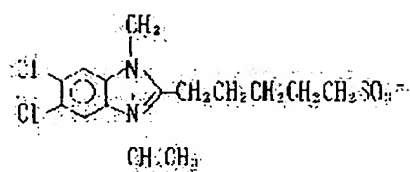
(D-5)



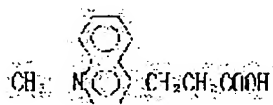
【0016】

【化6】

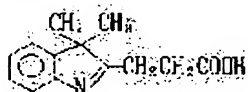
(D-6)



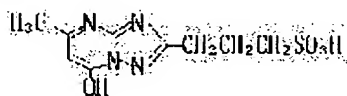
(D-7)



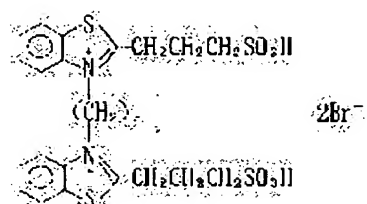
(D-8)



(D-9)

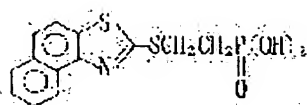


(D-10)

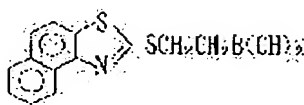


[0017]
[17]

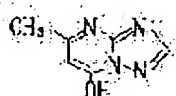
(D-11)



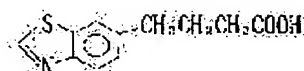
(D-12)



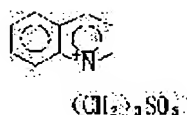
(D-13)



(D-14)



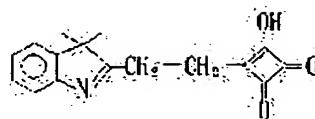
(D-15)



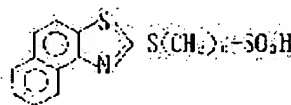
【0018】

【化9】

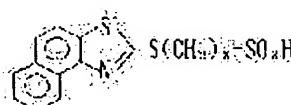
(D-16)



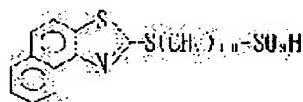
(D-17)



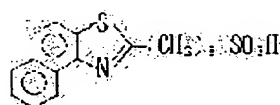
(D-18)



(D-19)



(D-20)



【0019】本発明において、色素が吸着され、増感された半導体はいわゆる感光体であり、光を吸収して電荷分離を行い電子と正孔を生ずる役割を担う。色素増感された半導体では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体はこの電子を受け取り、伝達する役割を担う。半導体としてはシリコン、ゲルマニウムのような単体半導体の他に、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）に代表されるいわゆる化合物半導体またはペロブスカイト構造を有する化合物等を使用することができる。金属のカルコゲニドとして好ましくはチタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ス

トロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、もしくはタンタルの酸化物、ガドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ヒスマスの硫化物、カドミウム、鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリシ化物、ガリウムヒ素、銅-インジウム-セレン化物、銅-インジウム-硫化物等が挙げられる。また、ペロブスカイト構造を有する化合物として好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウムが挙げられる。本発明に用いられる半導体としてより好ましくは、具体的には Si 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 CdS 、 ZnS 、 PbS 、 Bi_2S_3 、 CdSe 、 CdTe 、 GaP 、 InP 、 GaAs 、 CuInS_2 、 CuInSe_2 が挙げられる。さらに好ましくは TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 CdS 、 PbS 、 CdSe 、 InP 、 GaAs 、 CuInS_2 、 CuInSe_2 であり、特に好ましくは TiO_2 または Nb_2O_5 であり、最も好ましくは TiO_2 である。

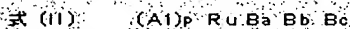
【0020】本発明に用いられる半導体は、単結晶でも、多結晶でもよい。変換効率としては単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の点では多結晶が好ましく、特にナノメートルからマイクロメートルサイズの微粒子半導体が好ましい。これらの半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で一次粒子として $5 \sim 200 \text{ nm}$ であることが好ましく、特に $8 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましい。また、分散物中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径としては $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、2種類以上の粒子サイズ分布の異なる微粒子を混合して用いてもよく、この場合、小さい粒子の平均サイズは 5 nm 以下であることが好ましい。また、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒子サイズの大きな、例えば 300 nm 程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0021】半導体微粒子の作製法は、作花清夫の「ゾル-ゲル法の科学」アグネ承風社（1988年）、技術情報協会の「ゾル-ゲル法による薄膜コーティング技術」（1995）等に記載のゾル-ゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゾル-ゲル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」まであり、第35巻、第9号、1012頁から10148頁（1996）に記載のゾル-ゲル法が好ましい。またD&G、us社が開発した塩化物を酸水素炎中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好

ましい。また酸化チタンの場合は上記のゾル-ゲル法、ゾル-ゲル法、塩化物を酸水素炎中で高温加水分解法がいずれも好ましいが、さらに清野孝の「酸化チタン物性と応用技術」技報堂出版（1997）に記載の硫酸法、塩素法を用いることもできる。酸化チタンの場合は上記のゾル-ゲル法のうち特にバーブ等の「ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティ」第80巻、第12号、3157ページから3171ページ（1997）に記載のものと、バーンサイド等の「ケミカル・マテリアルズ」第10巻、第9号、2419ページから2425ページ、記載の方法が好ましい。

【0022】本発明に使用する色素は上述の半導体微粒子に吸着して、色増感するものなら何でもよいが、金属錯体色素、フタロシアニン系色素またはポリメチン色素が好ましく、さらに好ましくはフタロシアニン系色素またはポリメチン色素であり、特に好ましくはポリメチン色素である。本発明では、光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することもある。そして、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように混合する色素とその割合を選ぶことができる。こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基（interlocking group）を有していることが好ましい。好ましい結合基としては、 COOH 基、 SO_3H 基、シアノ基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基、 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基、または、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよび α -ケトエノレートのような π 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。この中でも COOH 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基、 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。また、ポリメチン色素の場合、メチン錯がスクアリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するならば、この部分を結合基としてもよい。

【0023】本発明に使用する金属錯体色素の好ましい形態として、ルテニウム錯体色素が挙げられ、さらに下記式（II）で表される Ru 錯体色素が好ましい。

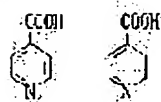


式中、 p は $0 \sim 2$ であり、好ましくは2である。 Ru はルテニウムを表す。 A は Cl 、 SCN 、 H_2O 、 Br 、 I 、 CN 、 NCO および SeCN から選択される配位子である。 B 、 B' 、 B'' はそれぞれ独立に以下の $\text{B}-1 \sim \text{B}-8$ から選択される有機配位子である。

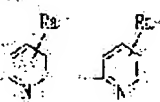
【0024】

【化9】

B-1

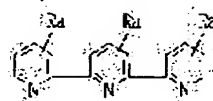
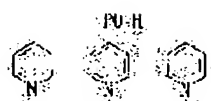


B-2



B-3

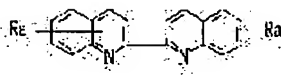
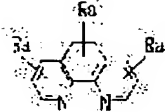
B-4



【化10】

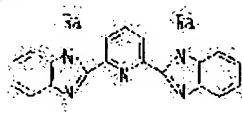
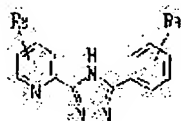
B-5

B-6



B-7

B-8



【0026】ここで、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数（以下C数という）1～12個で置換もしくは無置換のアルキル基、C数7～12個で置換もしくは無置換のアラルキル基、またはC数6～12個で置換もしくは無置換のアリール基を表す。上記のアルキル基、アラルキル基のアルキル部分は直鎖状であっても分岐状であってもよく、アリール基、アラルキル基のアリール部分は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。本発明に用いられるルテニウム錯体色素としては、例えば、米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号および特開平7-249790号明細書に記載の錯体色素が挙げられ

る。

【0027】本発明に用いることができるフタロシアニン系の色素は、金属錯体の形でもよく、例えば特開平6-188446号、同9-193744号、W O 94/05025等に記載のフタロシアニン色素やナフタロシアニン色素などが挙げられる。

【0028】以下に本発明に使用する金属錯体色素の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】

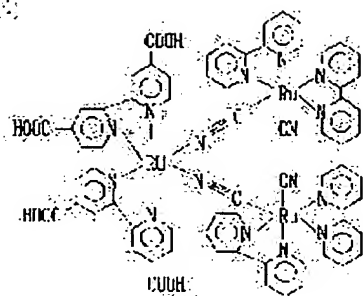
【化11】

No.	A	b	Ba	Bb	Bc	Ra
R-1	SCN	2	B-1	B-1		
R-2	CN	2	D-1	B		-
R-3	Cl	2	B-1	B-1	-	
R-4	Br	2	B-1	B-1	-	-
R-5		2	B-1	B-1	-	-
R-6	SCN	2	E-1	B-2	-	-
R-7	SCN	1	B-1	B-3	-	-
R-8	Cl	1	B-1	B-1		H
R-9	I	2	B	B-5	-	"
R-10	SCN	2	B	B-6	-	"
R-11	CN	2	B-1	B-7		"
R-12	Cl	1	B-1	B-3	-	"
R-13		2	B-1	B-1	B-1	-

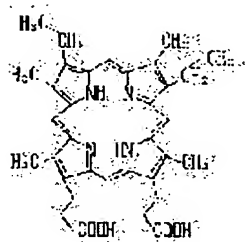
[00.30]

[11.2]

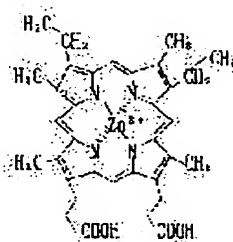
R-14



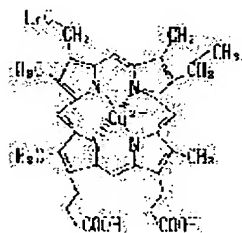
R-15



R-16

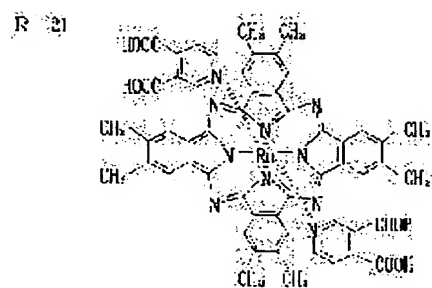
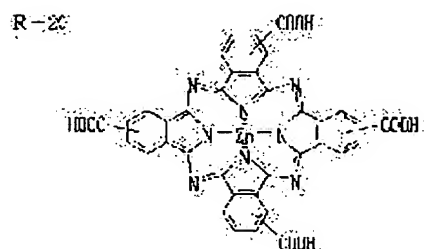
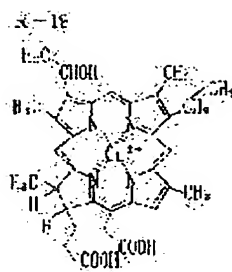
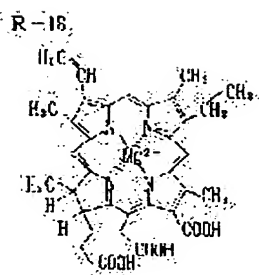


R-17



[0031]

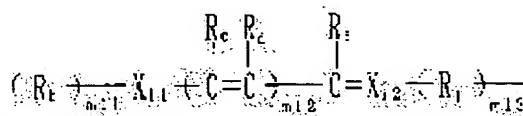
[0131]



【0032】本発明に使用する色素がポリメチン色素である場合、下記式(III)または式(IV)で表される色素が好ましい。

【0033】
【化14】

式(III)



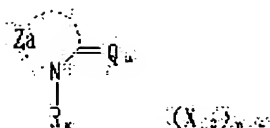
【0034】式中、RbおよびRfは各々水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、Re~Reは各々水素原子または置換基を表す。Rb~Rfは互いに結合して環を形成してもよい。X11およびX12は各々窒素、酸素、硫黄、セレン、テルルを表す。m11およびm13は各々0~2の整数を表し、m12は1~5の整数を表す。式(III)で表される化合物は分子全体の電荷に応じて対イオンを有してもよい。上記におけるアルキル基、アリール基、複素環基は、置換基を有していてもよい。アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、ア

リール基、複素環基は、単環でも、多環(縮合環、環集合)であってもよい。またRb~Rfによって形成される環は、置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。

【0035】

【化15】

式 (IV)



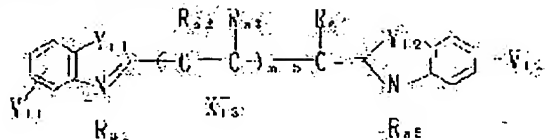
【0036】式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表す。Rはアルキル基またはアリール基である。Qは式 (IV) で表される化合物がメチン色素を形成するのに必要なメチン基またはポリメチン基を表す。Xは電荷均衡対イオンを表し、mは分子

の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の整数を表す。上記のZで形成される含窒素複素環は置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。また、アルキル基、アリール基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、アリール基は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。式 (IV) で表される色素は、下記式 (IV-a) ~ (IV-d) で表される色素であることが好ましい。

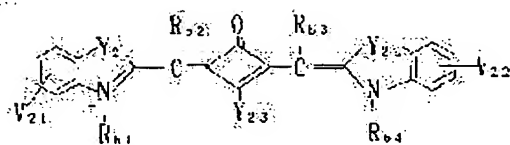
【0037】

【化16】

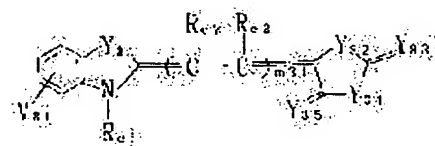
(IV-a)



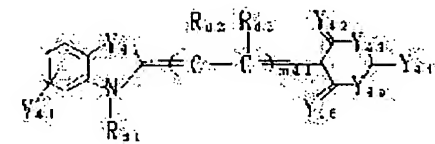
(IV-b)



(IV-c)



(IV-d)



【0038】式 (IV-a) ~ (IV-d) 中、Ra1 ~ Ra5、Rb1 ~ Rb4、Rc1 ~ Rc3、およびRd1 ~ Rd3はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、Y11、Y12、Y21、Y22、Y31 ~ Y35およびY41 ~ Y46はそれぞれ独立に酸素、硫黄、セレン、テルル、-C(Re1)Re2=、または-NRe3=を表す。Y23はO=、S=、Se=、Te=、またはNRe4=を

表す。Re1 ~ Re4はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。V11、V12、V21、V22、V31およびV41はそれぞれ独立に置換基を表し、m15、m31およびm41はそれぞれ独立に1 ~ 6の整数を表す。上記におけるアルキル基、アリール基、複素環基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、アリール基、複素環

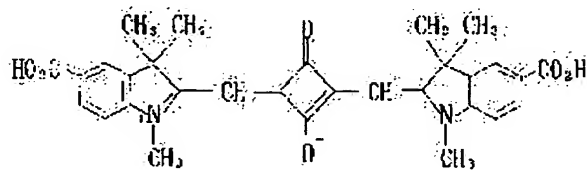
基は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。以上のようなポリメチン色素の具体例はM. Okawara, T. Kitao, T. Hirasima, M. Matuoka等Organic Colorants (Elsevier) 等に詳しく記載されている。以下に式(11)または(12)で表されるポリメチン色素の好ましい具

体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

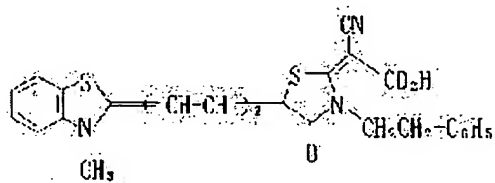
【0039】

【化17】

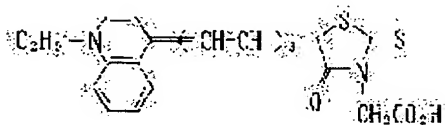
(1)



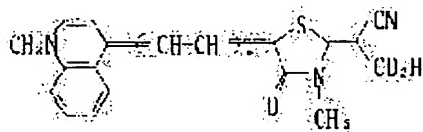
(2)



(3)



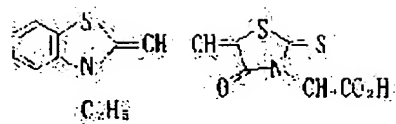
(4)



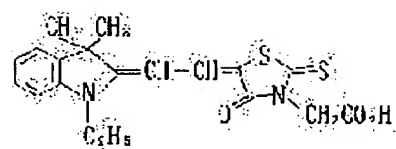
【0040】

【化18】

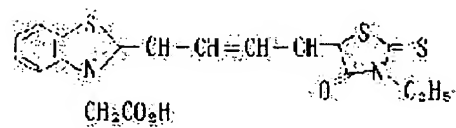
(5)



(6)



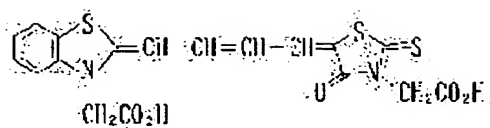
(7)



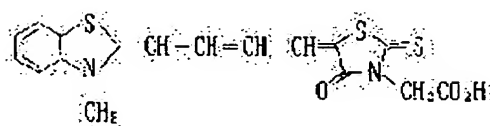
[0041]

[0049]

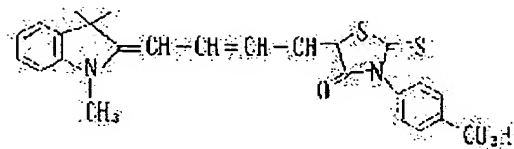
(8)



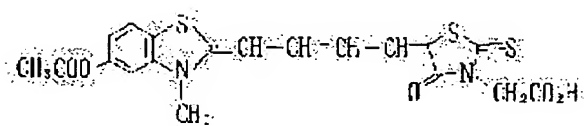
(9)



(10)



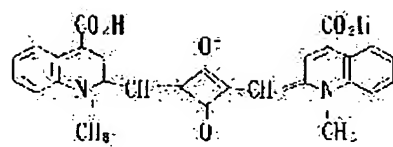
(11)



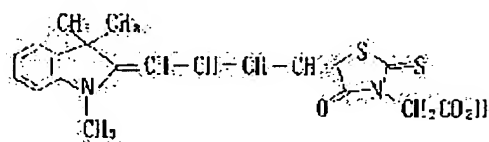
[0042]

[0043]

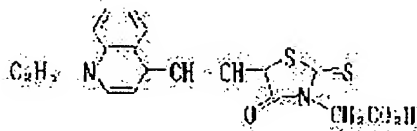
(12)



(13)



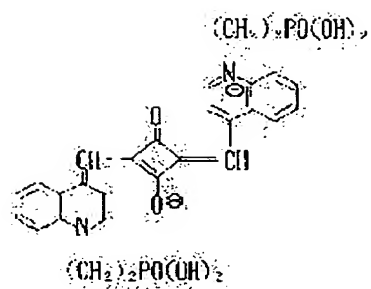
(14)



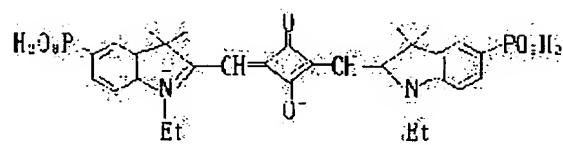
[0043]

[化21]

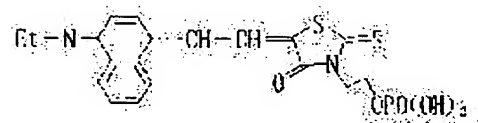
(15)



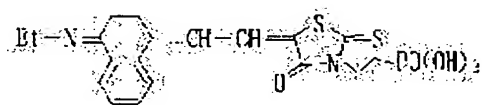
(16)



(17)



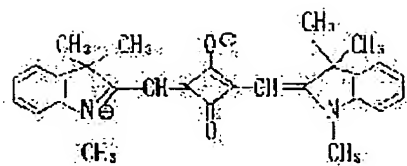
(18)



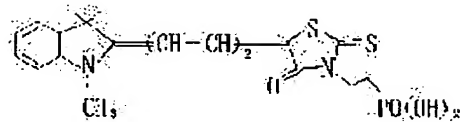
[0044]

[1222]

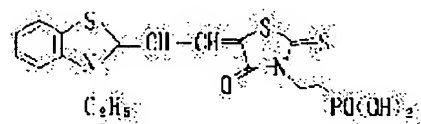
(19)



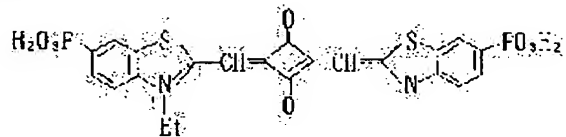
(20)



(21)



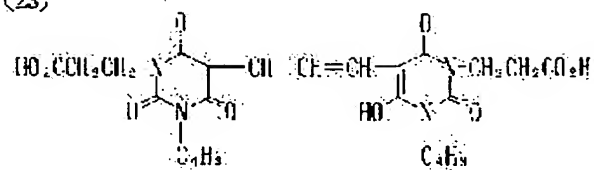
(22)



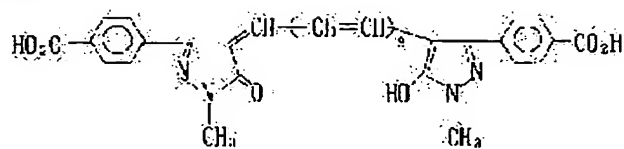
[0045]

[化23]

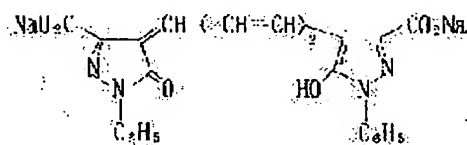
(23)



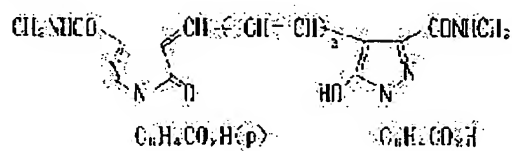
(24)



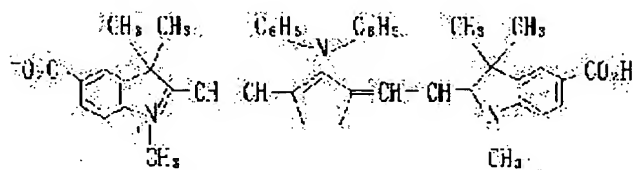
(25)



(26)

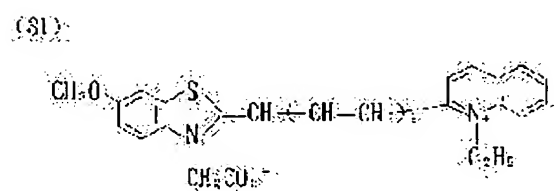
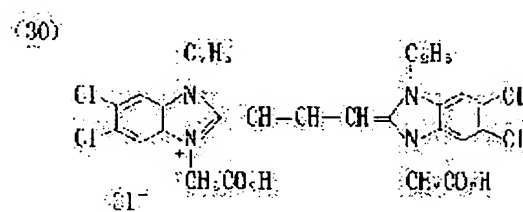
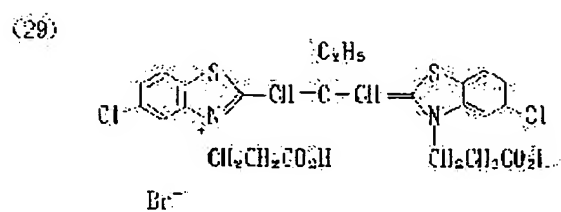
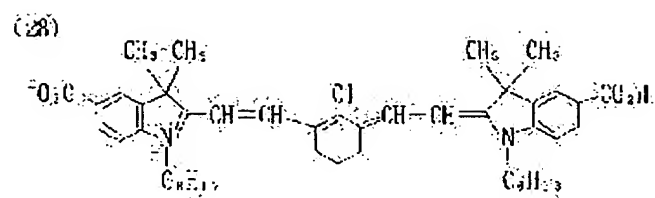


(27)



[0046]

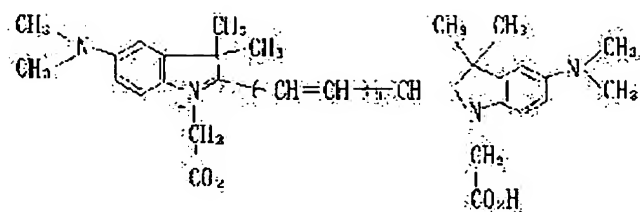
[化24]



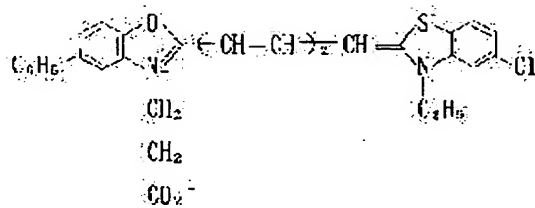
[0042]

[化25]

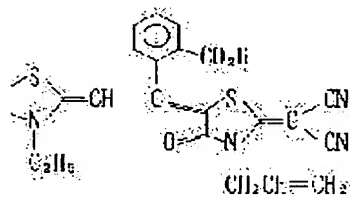
(32)



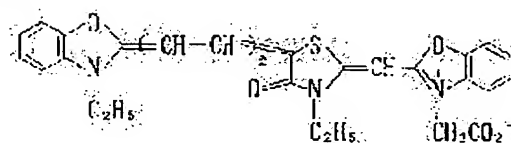
(33)



(34)



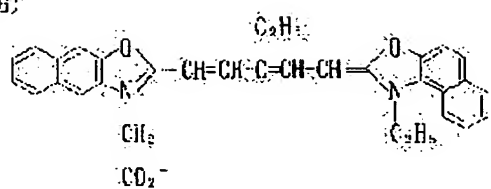
(35)



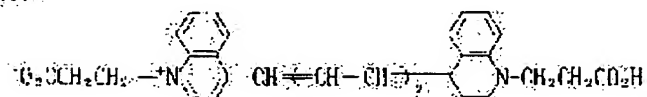
[0048]

[化26]

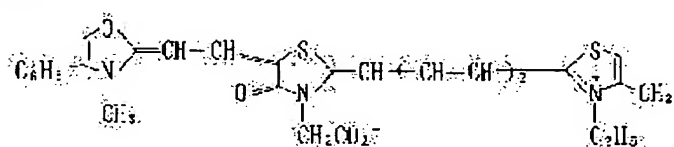
(36)



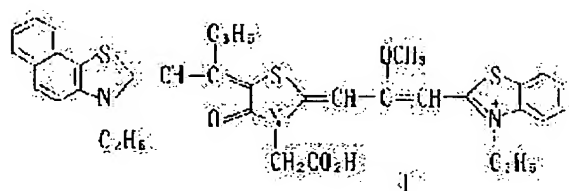
(37)



(38)



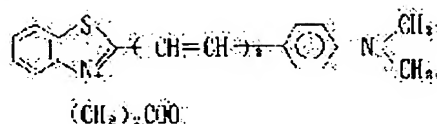
(39)



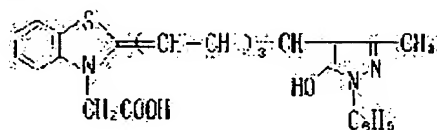
[0049]

[0050]

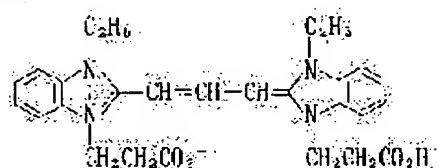
(40)



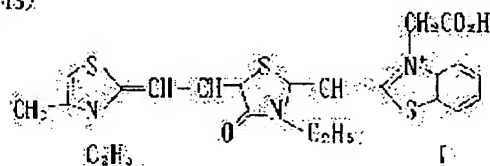
(41)



(42)



(43)



【0050】式 (11) および式 (12) で表される化合物は、エフ・エム・ハーマー(F. M. Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・シアニンダイス・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」: ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D. M. Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special Topics in Heterocyclic Chemistry)」: 第18章、第14節、第482から515項、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd. Ed. vol. IV, part B, 1977刊、第15章、第369から422項、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号などに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0051】半導体微粒子に色素を吸着させるには色素溶液中によく乾燥した半導体微粒子を数時間浸漬する方法が一般的である。溶媒は色素を溶解するものならいずれも用いることができる。色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱遠流して行ってもよい。未吸着の色素は洗浄によって除去することが望ましい。色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1gに対して0.01~1ミリモルが好ましい。このような色素量とすることによって、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素量が少ないと増感効果が不十分となり、色素量が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し増感効果を低減させる原因となる。

【0052】また、余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリピニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0053】本発明の式(1)の化合物は、半導体微粒子に色素を吸着するときの色素吸着液に共存させてもよく、あるいは半導体微粒子に色素を吸着した後に式

(1)の化合物の溶液で半導体微粒子を洗浄しても良い。色素吸着液に溶解する場合、式(1)の化合物の濃度は色素の濃度の0.1~1000.0倍であり、好ましくは10~100.0倍、最も好ましくは10~10.0倍である。色素吸着後に洗浄する場合、式(1)の化合物を溶解する溶媒は該化合物が溶解するならばその種類を問わないが、好ましくはアルコール類またはニトリル類であり、該化合物の濃度は好ましくは10~30モル/リットル以上100モル/リットル以下である。式(1)の化合物は、好ましくない色素の凝集を防止するためのものであり、半導体微粒子への吸着量は少ない方が好ましい。具体的には、色素の吸着量以下が好ましく、さらに好ましくは1/10以下である。下限は、特に限定はしないが、1/10.0程度である。

【0054】次に、本発明の半導体微粒子を光電変換素子および光電気化学電池に用いる場合の構成と材料について詳述する。本発明において色素増感した光電変換素子は導電性支持体、導電性支持体上に設置される色素等により増感した半導体微粒子膜(感光層)、電荷移動層および対極からなる。この光電変換素子を外部回路で仕事をさせる電池用途に使用できるようにしたものが光電気化学電池である。感光層は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。感光層に入射した光は色素等を励起する。励起された色素等はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素等から半導体微粒子の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体に到達する。この特色素等の分子は酸化体となっている。光電気化学電池においては導電性支持体上の電子が外部回路で仕事をしながら対極および電荷移動層を経て色素等の酸化体に戻り、色素等が再生する。半導体膜はこの電池の負極として働く。なお、本発明ではそれぞれの層の境界において(例えば、導電性支持体の導電層と感光層の境界、感光層と電荷移動層の境界、電荷移動層と対極の境界など)、各層の構成成分同士が相互に拡散して混合していてもよい。

【0055】導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものが、または表面に導電剤を含む導電層(導電剤層)を有するガラスもしくはプラスチックの支持体を使用することができる。後者の場合好ましい導電剤としては金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、もしくは

導電性の金属酸化物(インジウム-スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等)が挙げられる。上記導電剤層の厚さは、0.02~100nm程度であることが好ましい。導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては100Ω/cm²以下であり、さらに好ましくは40Ω/cm²以下である。この下限には特に制限はないが、通常0.1Ω/cm²程度である。導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、70%以上が特に好ましい。透明導電性支持体としてはガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したもののが好ましい。この中でもフッ素をドーピングした酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロードガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが特に好ましい。また、低コストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池には、透明ポリマーフィルムに上記導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムには、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオクタチックポリスチレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアクリレート(PAR)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ等がある。透明導電性支持体を用いる場合、光はその支持体側から入射させることが好ましい。この場合、導電性金属酸化物の塗布量はガラスもしくはプラスチックの支持体1m²当たり0.01~100gが好ましい。

【0056】半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法としては、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法、前述のゾル-ゲル法などが挙げられる。光電変換素子の量産化、液物性や支持体の融通性を考えた場合、湿式の限付与方式が比較的に有利である。湿式の限付与方式としては、塗布法、印刷法が代表的である。塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分でできるものとして、特公昭58-4589号公報に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパ法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましく用いられる。湿式印刷方法としては、従来から凸版、オフセット、グラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。前記方法の中から、液粘度やウェット厚みにより好ましい限付与方式を選択する。

【0057】一般に、半導体微粒子含有層の厚みが増大

するほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子含有層には好ましい厚さが存在するが、典型的には0.1~1.00 μm である。光電気化学電池として用いる場合は1~30 μm であることが好ましく、2~25 μm であることがより好ましい。半導体微粒子の支持体1 m^2 当たりの塗布量は0.5~400 g、さらには5~100 gが好ましい。

【0058】半導体微粒子は導電性支持体に塗布した後、粒子同士を電子的にコンタクトさせるため、および塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために加熱処理することが好ましい。好ましい加熱処理温度の範囲は40℃以上700℃未満であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。また加熱処理時間は10分~10時間程度である。ポリマーフィルムなど融点や軟化点の低い支持体を用いる場合は、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。また、コストの観点からできる限り低温であることが好ましい。低温化は、先に述べた5 nm以下の小さい半導体微粒子の併用や銲酸の存在下での加熱処理等により可能である。また、加熱処理後、半導体粒子の表面積を増大させたり、半導体粒子近傍の純度を高め、色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子層を支持体上に塗設した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、さらに100倍以上であることが好ましい。この上限には特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0059】以下、電荷移動層と対極について説明する。電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷移動層の例としては酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体（電解液）、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリクスに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対を含有する熔融塩などが挙げられる。さらには固体電解質や正孔（ホール）輸送材料を用いることもできる。

【0060】本発明で使用する電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質は12とヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI₂などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨウライド、ピリジニウムヨウライド、イミダゾリウムヨウライドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など）、Br₂と臭化物の組み合わせ（臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂などの金属臭

化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など）のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノンなどを用いることができる。この中でも12とLiIやピリジニウムヨウライド、イミダゾリウムヨウライドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が本発明では好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。また、電解質はEP-718288号、W095/18456号、J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 10, 3099 (1996)、Inorg. Chem., 1996, 35, 1168-1178に記載された室温で熔融状態の塩（熔融塩）を使用することもできる。熔融塩を電解質として使用する場合は、溶媒は使用しなくても構わない。

【0061】好ましい電解質濃度は0.1 M以上1.5 M以下であり、さらに好ましくは0.2 M以上1.0 M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01 M以上0.5 M以下である。

【0062】本発明で電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン移動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、カーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、エーテル化合物、アルコール類、ニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド（DMSO）、スルホランなど非プロトン性物質、水などを用いることができる。

【0063】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80, (12) 3157-3171 (1997)に記載されているようなter-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ピリジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05 M以上2 M以下である。

【0064】本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化（固体化）させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、"Polymer Electrolyte Reviews-1および2" (J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合はJ. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46779 (1943)、J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996)、Chem. Lett., 1996, 885、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができる。

が、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0065】ゲル電解質を多官能モノマー類の重合によって形成する場合、多官能モノマー類：重合開始剤、電解質、溶媒から溶液を調製し、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法などの方法により色素を担持した電極上にゾル状の電解質層を形成し、その後ラジカル重合することによってゲル化させる方法が好ましい。多官能性モノマーはエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物であることが好ましい。ゲル電解質を構成するモノマー類は、この他に単官能モノマーを含んでいてもよい。

【0066】上述のモノマーは、大津隆行・木下雅悦共著「高分子合成の実験法（化学同人）」や大津隆行・講座重合反応論1「ラジカル重合（1）」（化学同人）に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合によって重合することができる。また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、含窒素基素環（例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など）であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬（例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなど）である。

【0067】本発明では、電解質の代わりに有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた正孔輸送材料を使用することができる。本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（4-メトキシフェニル）-（1,1'-ビフェニル）-4,4'-ジアミン、2,2',7,7'-テトラキス（N,N'-ジ-*p*-メトキシフェニルアミン）, 9,9'-スピロビフルオレン、1,1'-ビス（4-（ジ-*p*-トリルアミノ）フェニル）シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物、4,4'-ビス（（N-1-ナフチル）-N-フェニルアミン）ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン、等の芳香族アミン類、 α -オクチルチオフェンおよび α , ω -ジヘキシル- α -オクチルチオフェン、 β -ヘキサデシルチオフェン、2,8-ジヘキシルアンズラ（2,3-bis(6,7-bis(ジチオフェン)オリゴチオフェン化合物、ポリピロール、"Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 1, 2, 3, 4" (NALWA 著, WILEY 出版) に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(*p*-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(*p*-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリ

ンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。また、正孔輸送材料を電解液の替わりに使用するときは短絡防止のためのElectrochim. Acta 40, 643-652(1995)に記載されているスプレーパイロリシス等の手法を用いて二酸化チタン塗層を下塗り層として塗設することが好ましい。【0068】無機固体化合物を電解質の替わりに使用する場合、ヨウ化銅(*p*-CuI)、チオシアン化銅等をキャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

【0069】電荷移動層の形成方法に関しては2通りの方法が考えられる。1つは増感色素を担持させた半導体微粒子含有層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間に液状の電荷移動層を挟み込む方法である。もう1つは半導体微粒子含有層上に直接電荷移動層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。前者の場合の電荷移動層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセスと常圧より低い圧力にして気相を液相に置換する真空プロセスが利用できる。後者の場合、湿式の電荷移動層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏れ防止措置も施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法もあり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。電解液のほかに湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、半導体微粒子含有層や色素の付与と同様に、浸漬法、ローラ法、ディップ法、エアードライブ法、エクストルージョン法、スライドホッパー法、ワーヤーバー法、スピン法、スプレー法、キャスト法、各種印刷法等が考えられる。固体電解質や固体の正孔輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷移動層を形成し、その後対極を付与することもできる。

【0070】なお、電荷移動層中の水分としては1.0, 0.00, 0.00 p.p.m以下が好ましく、さらに好ましくは2, 0.0, 0.0 p.p.m以下であり、特に好ましくは1.0, 0.0 p.p.m以下である。

【0071】対極は、光電変換素子を光電気化学電池としたとき、光電気化学電池の正極として働くものである。対極は通常前述の導電性支持体と同様に導電性層を有する支持体を用いることもできるが、強度や密封性が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。具体的に対極に用いる導電性の材料としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性の金属化合物（インジウム-スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）が挙げられる。対極の厚さは、特に制限はないが、3 nm以上1.0 μ m以下であることが好まし

い、金属材料である場合は、その膜厚は好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは 5nm 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の範囲である。感光層に光が到達するためには、前述の導電性支持体と対極の少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の光電気化学電池においては、導電性支持体が透明であって太陽光を支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。本発明において対極としては金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

【0072】対極の塗設については電荷移動層の付与で記したように、電荷移動層の上に付与する場合と先に半導体微粒子含有層上に付与する場合の2通りある。いずれの場合も、対極材の種類や電荷移動層の種類により、適宜、電荷移動層上または半導体微粒子含有層上に対極材を塗布、ラミネート、蒸着、貼り合わせなどの方法により形成可能である。例えば、対極を貼り合わせる場合は、上記の導電性材料を塗布、蒸着、CVD等の手法により導電層として設けられた基板を貼り合わせることができる。また、電荷移動層が固体の場合には、その上に直接、前述の導電性材料を塗布、メッキ、PVD、CVD等の手法で対極を形成することができる。

【0073】さらに、作用電極の導電性支持体または対極に保護層、反射防止膜など、必要な他の機能の層を設けることも可能である。本発明の光電気化学電池では構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために電池の側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。

【0074】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【実施例1】

1. 二酸化チタン粒子含有塗布液の作製
オートクレーブ温度を 230°C にした以外はパープラのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサイエティ、80巻3157頁記載の方法と同様の方法で二酸化チタン濃度11重量%の二酸化チタン分散物を得た。できた二酸化チタン粒子の平均サイズは約 10nm であった。この分散物に二酸化チタンに対し30重量%のポリエチレングリコール（分子量20000、和光純薬製）を添加し、混合し塗布液を得た。

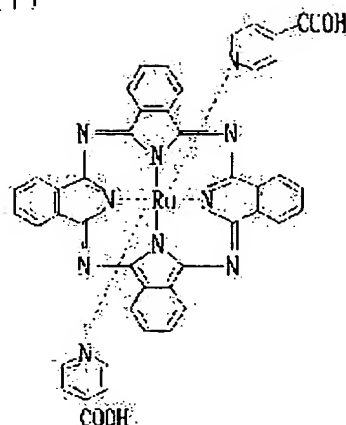
【0075】2. 色素を吸着した二酸化チタン電極の作成

ワッ素をドーブした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス（日本板硝子製、表面抵抗は約 $10\Omega/\text{cm}^2$ ）の導電面側にこの塗布液をドクターブレードで $140\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、 25°C で30分間乾燥した後、電気炉（ヤマト科学製マッフル炉FPR-32型）で 450°C にて30分間焼成した。二酸化チタンの塗布量は $15\text{g}/\text{m}^2$ であり、膜厚は $10\mu\text{m}$ であった。ガラスを取り出し冷却した後、表1に示す色素と添加物のエタノール溶液に3時間浸漬した（用いた色素の構造を下記に示す）。色素の染着したガラスを4-tert-ブチルピリジンに15分間浸漬した後、アセトニトリルで洗浄し自然乾燥させた。なお、浸漬液における添加剤の濃度は、その添加剤と色素の組み合わせに応じて、色素の10倍～100倍とした。また、色素濃度は、色素の種類に応じ、その吸着量が $0.1\sim 1.0\text{mmol}/\text{m}^2$ の範囲となるように設定した。

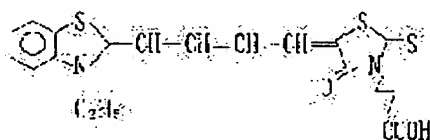
【0076】

【化28】

(S-1)



(S-2)



【0077】3. 光電気化学電池の作成

上述のようにして作成した色増感されたTiO₂電極基板(2cm×2cm)をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた(図1参照)。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液(アセトニトリルとN-メチル-2-ピロリジン酮の体積比9:1の混合物を溶媒とした沃素0.05モル/リットル、沃化リチウム0.5モル/リットルの溶液)をしみこませ、TiO₂電極中に導入し、光電気化学電池を得た。本実施例により、図1に示したとおり、導電性ガラス1(ガラス上に導電剤層2が設けられたもの)、TiO₂電極3、色素層4、電解液5、白金層6およびガラス7が順に積層された光電気化学電池が作成された。

【0078】4. 光電変換波長と光電変換効率の測定
本発明の光電変換素子の光電変換能をオプテル社製のIPCE (Incident Photon to Current Conversion Efficiency) 測定装置によって測定した。それぞれの色素を用いた光化学電池が最大変換能を示す波長での光電変換効率を表1にまとめた。

【0079】

【表1】

電池No.	色方	添加物	最大光電変換波長での 変換効率(%)
1-1	S-1	なし	2.0
1-2	S-1	D-1	6.4
1-3	S-1	D-2	7.2
1-4	S-1	D-3	6.5
1-5	S-1	D-4	5.8
1-6	S-1	D-5	6.0
1-7	S-1	D-6	6.8
1-8	S-1	D-13	5.2
1-9	S-1	D-14	4.9
1-10	S-1	D-17	5.2
1-11	S-2	なし	2.5
1-12	S-2	D-1	7.0
1-13	S-2	D-2	6.8
1-14	S-2	D-3	6.6

【0080】本発明の式(1)の構造を有するいずれの添加物を加えた電池も無添加の電池(1-1および1-11)と比べて高い光電変換特性が認められる。

【0081】(実施例2)

1. 二酸化チタン粒子含有塗布液の作製

オートクレーブ温度を230℃にした以外はハーブらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサイエティ 80巻3157頁記載の方法と同様の方法で二酸化チタン濃度11重量%の二酸化チタン分散物を得た。できた二酸化チタン粒子の平均サイズは約10nmであった。この分散物に二酸化チタンに対し30重量%のポリエチレングリコール（分子量20000、和光純薬製）を添加し、混合し塗布液を得た。

【0082】2. 色素を吸着した二酸化チタン電極の作成

フッ素をドーパした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス（日本板硝子製、表面抵抗は約10Ω/□cm）の導電面側にこの塗布液をドクターブレードで140μmの厚みで塗布し、25℃で30分間乾燥した後、電気炉（ヤマト科学製マッフル炉F P - 3 2型）で450℃にて30分間焼成した。二酸化チタンの塗布量は15g/m²であり、膜厚は10μmであった。ガラスを取り出し冷却した後、表2に示す色素のエタノール溶液に3時間浸漬した。色素の染着したガラスを4-tert-ブチルピリジンに15分間浸漬した後、アセトニトリルで洗浄し自然乾燥させた。さらに表2に示す添加物の1モル/リットルのメタノール溶液でこの色素吸着した二酸化チタン電極を洗浄

した。なお、色素の吸着量は、色素の種類に応じ、適宜0.1〜1.0ミリモル/m²の範囲から選択した。

【0083】3. 光電気化学電池の作成

上述のようにして作成した色増感されたTiO₂電極基板（2cm×2cm）をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた（図1参照）。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液（アセトニトリルとN-メチル-2-オキサゾリジノンの体積比90対10の混合物を溶媒とした沃素0.5モル/リットル、沃化リチウム0.5モル/リットルの溶液）をしみこませ、TiO₂電極中に導入し、光電気化学電池を得た。本実施例により、図1に示したとおり、導電性ガラス1（ガラス上に導電剤層2が設けられたもの）、TiO₂電極3、色素層4、電解液5、白金層6およびガラス7が順に積層された光電気化学電池が作成された。

【0084】4. 光電変換波長と光電変換効率の測定

本発明の光電変換素子の光電変換能をオプテル社製のIPCE（Incident Photon to Current Conversion Efficiency）測定装置によって測定した。それぞれの色素を用いた光化学電池が最大変換能を示す波長での光電変換効率を表2にまとめた。

【0085】

【表2】

電極 No.	色素	洗浄液の添加物	最大光電変換波長での変換効率 (%)
2-1	S-1	なし	2.0
2-2	S-1	D-1	6.5
2-3	S-1	D-2	6.9
2-4	S-1	D-3	6.6
2-5	S-1	D-4	5.7
2-6	S-1	D-6	6.5
2-7	S-1	D-13	5.8
2-8	S-1	D-14	4.5
2-9	S-1	D-17	6.6
2-10	S-2	なし	2.5
2-11	S-2	D-1	6.2
2-12	S-2	D-2	6.6
2-13	S-2	D-3	6.8

【0086】本発明の式（1）の構造を有するいずれの添加物の溶液で洗浄した電池も添加物なしで洗浄したもの比べて高い光電変換特性が認められる。

【0087】

【発明の効果】本発明により高い光電変換特性を有する色素増感光電変換素子が提供された。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作成した光電気化学電池の構成を示す

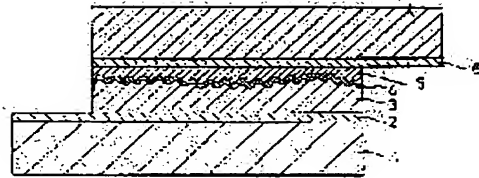
断面図である。

【符号の説明】

- 1 導電性ガラス
- 2 導電剤層
- 3 TiO₂電極
- 4 色素層
- 5 電解液
- 6 白金層

7 ガラス

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 礼之
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4H056 CA01 CA02 CA03 CA05 CB01-
CB06 CC02 CC08 CD07 CD08
CE03 CE06 DD03 DD04 DD06
DD07 DD19 DD23 DD28 DD29
FA05
SF051 AA14
SH032 AA06 AS16 BB05 BB10 EE16
EE20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.